

Kosmetische oder dermatologische Zubereitungen zur Vermeidung von Hautschädigungen durch Peroxide

Beschreibung

- Die Erfindung betrifft die Verwendung von Peroxid-Zersetzern sowie einer Kombination aus Antioxidantien und Peroxid-Zersetzern, die durch Reduktion ohne die Bildung von radikalischen
- 10 Folgestufen mit den Peroxiden schneller als hauteigene Schwefel enthaltende Verbindungen mit Peroxiden bzw. Hydroperoxiden reagieren, sowie kosmetische und dermatologische Zubereitungen, die diese Peroxid-Zersetzer enthalten.
- 15 Die menschliche Haut unterliegt gewissen Alterungsprozessen, die teilweise auf intrinsische Prozesse (chronoaging) und teilweise auf exogene Faktoren (environmental, z.B. photoaging) zurückzuführen sind. Zusätzlich treten vorübergehende oder auch andauernde Veränderungen des Hautbildes auf, wie Akne, fettige
- 20 oder trockene Haut, Keratosen, Rosaceae, lichtempfindliche, entzündliche, erythematöse, allergische oder autoimmunreaktive Reaktionen wie Dermatosen, Photodermatosen und andere, deren genaue Ursachen sowie Faktoren, die sie beeinflussen, häufig nur unvollständig verstanden sind.
- 25 Zu den exogenen Faktoren zählen insbesondere das Sonnenlicht oder künstliche Strahlungsquellen mit vergleichbarem Spektrum, sowie Verbindungen, die durch die Strahlung entstehen können, wie undefinierte reaktive Photoprodukte, die auch radikalisch oder
- 30 ionisch sein können. Zu diesen Faktoren zählen aber auch schädliche oder reaktive Verbindungen wie Ozon, freie Radikale, beispielsweise das Hydroxylradikal, Singulett-Sauerstoff und andere reaktive Sauerstoff- oder Stickstoffverbindungen, Zigarettenrauch, natürliche und synthetische Toxine, und andere, die die
- 35 natürliche Physiologie oder Morphologie der Haut stören. Durch den Einfluss dieser Faktoren kommt es unter anderem zu direkten Schäden an der DNA der Hautzellen sowie den Kollagen-, Elastin- oder Glycosaminoglycanmolekülen der extrazellulären Matrix, die für die Festigkeit der Haut verantwortlich sind. Darüberhinaus
- 40 werden Signaltransduktionsketten beeinflusst, an deren Ende die Aktivierung schädlicher Faktoren, z.B. matrixabbauender Enzyme, steht. Wichtige Vertreter dieser Enzyme sind die Matrixmetalloproteinasen (MMPs, z.B. Kollagenasen, Gelatinasen, Stromelysine), deren Aktivität zusätzlich durch TIMPs (tissue inhibitor of
- 45 matrix metalloproteinases) reguliert werden.

## 2

Weiter kommt es durch die schädlichen Einflüsse zu Schäden an den Zellen der Haut selbst. Als Folge hiervon ist beispielsweise die Regenerationsfähigkeit der Haut verringert.

- 5 Als weitere Folge kann es zu entzündlichen Reaktionen kommen, unter anderem werden immunregulatorische Verbindungen, wie Interleukine, Prostaglandine und Histamine ausgeschüttet. Dadurch werden unter anderem immunkompetente Zellen angelockt und die entzündliche Reaktion verstärkt.

10

Die Folgen der Alterung sind Verdünnung der Haut, schwächere Verzahnung von Epidermis und Dermis, Reduktion der Zellzahl sowie der versorgenden Blutgefäße. Durch die Alterungsprozesse kommt es zur Ausbildung von feinen Linien und Falten, die

- 15 Haut wird ledrig, gelblich und herabhängend, es treten Pigmentstörungen auf.

Antioxidativ wirksame Verbindungen werden häufig in dermatologischen oder kosmetischen Zubereitungen zum Schutz gegen

- 20 den Verderb eingesetzt. Darüber hinaus können sie aber auch eingesetzt werden, um schädliche oder unerwünschte oxidative Prozesse, die in der menschlichen oder tierischen Haut ablaufen, zu verringern. Es ist bekannt, dass derartige Prozesse bei der Hautalterung eine bedeutsame Rolle spielen. Die Haut ist  
25 permanent oxidativem Stress durch die Bildung von Peroxiden und Hydroperoxiden ausgesetzt, die zum Teil aus der äußeren Umgebung der Haut stammen, zum Teil aber auch endogen gebildet werden. Um diesem Stress zu begegnen, besitzt die Haut eine Vielzahl eigener Schutzmechanismen. Diese Schutzmechanismen reichen jedoch nicht  
30 aus, um oxidative Prozesse in der Haut vollständig zu verhindern. Es wird im Gegenteil allgemein angenommen, dass eben diese oxidativen Prozesse einen wesentlichen Beitrag zur Hautalterung, aber auch zu allgemeinen oder krankhaften Veränderungen der Haut leisten.

35

Insbesondere ist die Bedeutung der Lipidperoxidation für die Alterung allgemein anerkannt. Auch die toxische Wirkung von Lipidhydroperoxiden und deren Zersetzungsprodukten wurde u.a. von W.A. Prior (ACS Sysup. Ser. (1985), 277, 77-96) beschrieben.

- 40 Zur Zersetzung von Peroxiden, Hydroperoxiden oder Wasserstoffperoxid sind verschiedene Systeme auch im Zusammenhang mit Kosmetik beschrieben worden, so die Verwendung von Metallphosphorynen (JP 3273082), Phytinsäurezinksalzen (JP 08104635), Katalase (JP 08175035) und anderen Enzymen (JP 67165553).  
45 Ferner ist aus JP 06345797 die Verwendung von Cystein-haltigen Dipeptiden zur Hautbleichung, zur Verhinderung der Lipidperoxidation und zur Zersetzung von Lipidperoxiden bekannt.

## 3

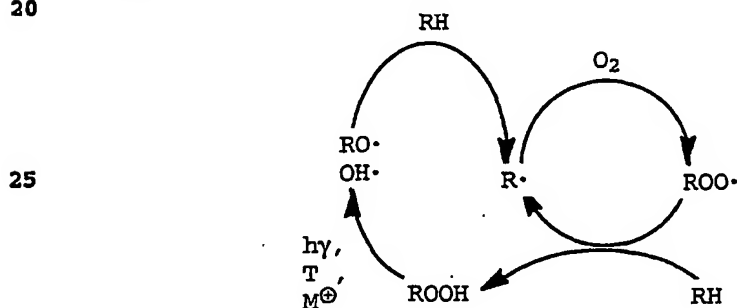
Zur Unterstützung der endogenen Schutzmechanismen werden deshalb antioxidativ, d.h. als O- oder C-Radikalfänger, wirksame Bestandteile zu kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen zugesetzt (z.B. DE 19739349). Allerdings bleibt bislang die tatsächlich erzielte Wirkung hinter der erhofften zurück. Insbesondere lässt sich durch Steigerung der zugesetzten Menge des Antioxidans in der Regel kein entsprechend höherer antioxydativer Effekt erzielen.

Es bestand daher die Aufgabe, Wirkstoffe für kosmetische oder dermatologische Zubereitungen bereitzustellen, mit denen sich die antioxydative Wirkung erheblich steigern lässt.

Weiterhin bestand die Aufgabe, Wirkstoffe für kosmetische oder dermatologische Zubereitungen bereitzustellen, welche die Haut vor oxidativen Schäden schützt.

Generell gilt für den Mechanismus der Peroxid- bzw. Hydroperoxid-Bildung das folgende Schema

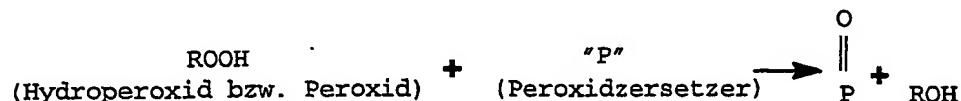
20



30

Während die üblichen Antioxidantien im wesentlichen O- bzw. C-Radikalfänger sind, lag der Erfindung die Aufgabe zugrunde, durch weitere Maßnahmen durch Eingriff im Mechanismus dieses Schemas zusätzlich an einer anderen Stelle Hautschäden effizienter zu verhindern. Dazu wurde ein ionisch und reduzierend wirkender Angriff nach dem folgenden Schema in Betracht gezogen.

40



Es wurde nun gefunden, dass die Verwendung eines reduzierend wirkenden Peroxidzersetzers eine ausgezeichnete Wirkung hat. Weiterhin wurde gefunden, dass die Verwendung einer Kombination eines Antioxidans als Radikalfänger und eines reduzierend

wirkenden Peroxidzersetzers eine ausgezeichnete synergistische Wirkung hat. Dabei muss der Peroxidzersetzer so gewählt werden, dass er in vitro deutlich reaktiver ist, als entsprechend wirkende hauteigene, Schwefel enthaltende Verbindungen, wie Cystin oder Cystein.

Insbesondere wurde die oben beschriebene Aufgabe gelöst mit kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen, die einen wirksamen Gehalt von

10

a) mindestens einem als O- bzw. C-Radikal-Scavenger wirksamen Antioxidans und

15

b) mindestens einer organischen, Bor-enthaltenden Verbindung, die Peroxide oder Hydroperoxide zu den entsprechenden Alkoholen ohne Bildung aktiver radikalischer Folgestufen reduziert.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen eignen sich insbesondere zur Vermeidung bzw. Verminderung von Hautschäden durch endogen oder exogen gebildete Peroxide oder Hydroperoxide.

Die kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen enthalten in der Regel, bezogen auf die fertigen Zubereitungen, 0,001 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-% und insbesondere 1 bis 5 Gew.-% Antioxidans (a) und 0,001 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-% und insbesondere 1 bis 5 Gew.-% mindestens eines Peroxid- bzw. Hydroperoxid-Zersetzers (b).

Die Peroxid- bzw. Hydroperoxid-Zersetzer (b) weisen eine deutlich größere zersetzende (reduzierende) Wirkung als hauteigene Verbindungen wie Cystin oder Cystein aufweisen. Ob sich bestimmte Verbindungen für die erfindungsgemäße Verwendung eignen, erkennt man in vitro z.B. daran, dass sie bei Raumtemperatur, gelöst in einer molaren Konzentration von 0,055 m/L in einem polaren oder unpolaren Lösungsmittel nach einer Lagerung bei 70°C für 30 Minuten die Peroxid- bzw. Hydroperoxid-Konzentration um mindestens 10 %, insbesondere 20 %, vorzugsweise 50 % und insbesondere 90 % herabsetzen. Die Peroxid- bzw. Hydroperoxid-konzentration liegt üblicherweise bei 0,5 m/L.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung von organischen, Bor-enthaltenden Verbindungen b), die Peroxide oder Hydroperoxide zu den entsprechenden Alkoholen ohne Bildung aktiver radikalischer Folgestufen reduziert, in kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen.

5

Ein weiterer Gegenstand betrifft die Verwendung einer Kombination von

5 a) mindestens einem als O- bzw. C-Radikal-Scavenger wirksamen Antioxidans und

b) mindestens einer organischen, Bor-enthaltenden Verbindung, die Peroxide oder Hydroperoxide zu den entsprechenden Alkoholen ohne Bildung reaktiver radikalischer Folgestufen  
10 reduziert.

in kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen.

15

20

25

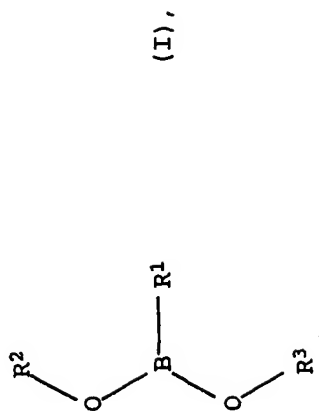
30

35

40

45

Im einzelnen kommen als geeignete Bor-enhaltende Verbindungen b) Verbindungen der Formel (I) in Betracht




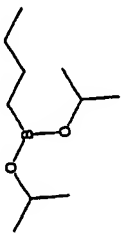
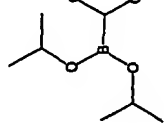
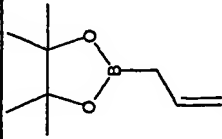
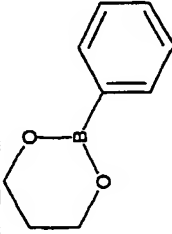
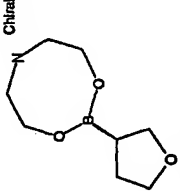
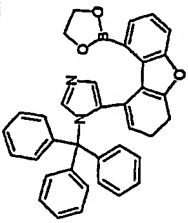
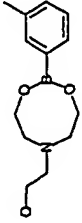
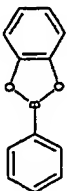
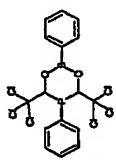
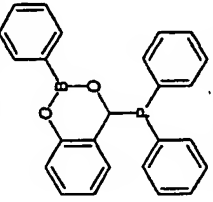

in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

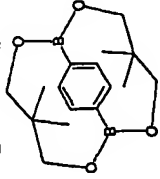
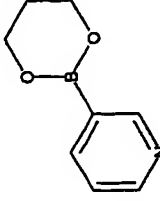
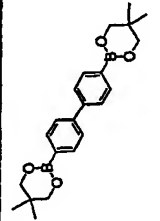
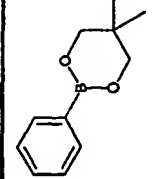
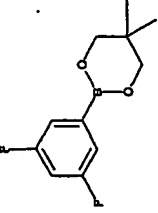
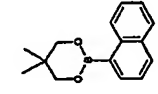
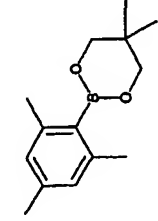
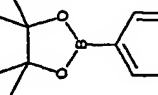
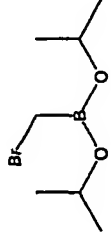
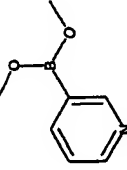
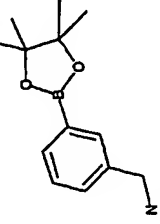
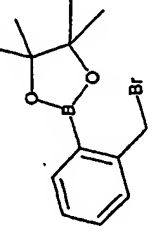
R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup>:

Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoxycarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Dialkylamino, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert,

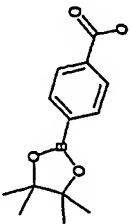
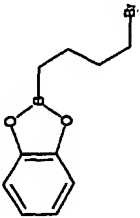
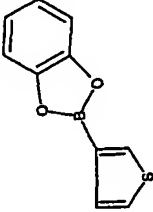
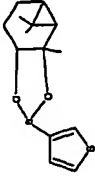
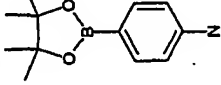
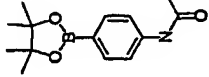
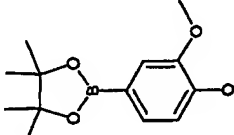
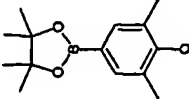
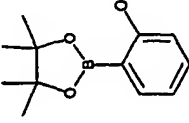
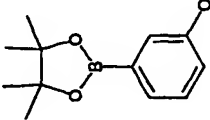
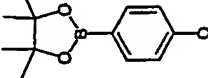
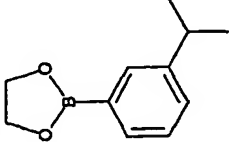
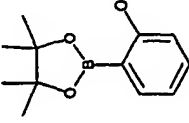
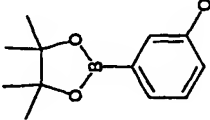
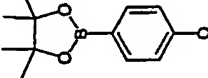
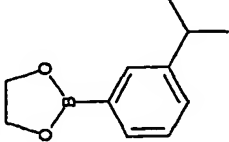
wobei die Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> durch Ringschluss verbrückt sein können.

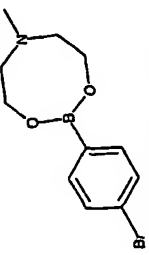
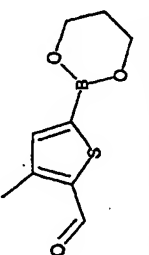
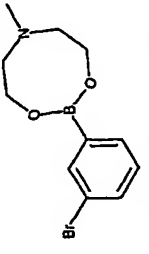
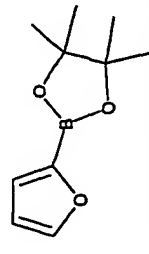
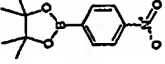
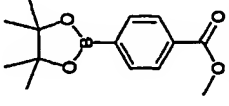
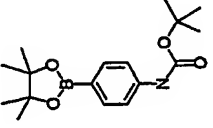
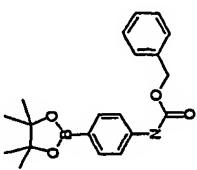
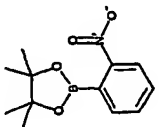
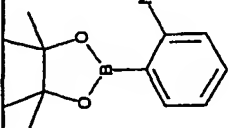
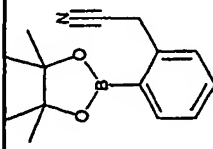
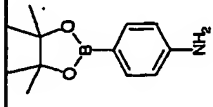
Beispiele für Verbindungen der Formel (I) sind:

			
Diisopropoxymethylborane	Butyldiisopropoxyborane	Dichloromethyldiisopropoxyborane	2-Allyl-4,5,5-tetramethyl-1,2,3-Dioxaborolane
			
2-Phenyl-1,3,2-dioxaborinane	Diethanolamine-(3R)-(+)-tetrahydrofuran-ylboronate	1-(1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9-(1-trityl-5-imidazolyl)dibenzofuran	2-(2-M-tolyl-(1,3,6,2)dioxazaborocan-6-yl)-ethanol
			
2-Phenyl-1,3,2-benzodioxaborole	2,5-Diphenyl-4,6-bis-trichloromethyl-[1,3,5,2]dioxaphosphaborinane	Diphenyl-(2-phenyl-4H-benzo-[1,3,2]dioxaborinin-4-yl)-phosphane	2-Propyl-1,3,2-benzodioxaborole

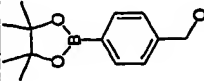
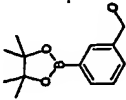
	<b>1,4-Benzenediboronic acid bis(neopentylglycol)cyclic ester</b>
	<b>Pyridine-3-boronic acid 1,3-propanediolcyclic ester</b>
	<b>4,4'-Biphenyldiboronic acid bis(neopentylglycol)cyclic ester</b>
	<b>Benzene-boronic acid neopentylglycol cyclic ester</b>
	<b>3,5-Difluorobenzene boronic acid neopentylglycol cyclic ester</b>
	<b>1-Naphthalene boronic acid neopentylglycol cyclic ester</b>
	<b>2,4,6-Trimethylbenzene boronic acid neopentylglycol cyclic ester</b>
	<b>Pyridine-4-boronic acid pinacol cyclic ester</b>
	<b>Diisopropyl(bromomethyl)boronate</b>
	<b>Pyridine-3-boronic acid methyl ester</b>
	<b>3-Aminomethyl phenylboronic acid, Pinacol ester</b>
	<b>(2-Bromomethylphenyl)boronic acid, Pinacol ester</b>



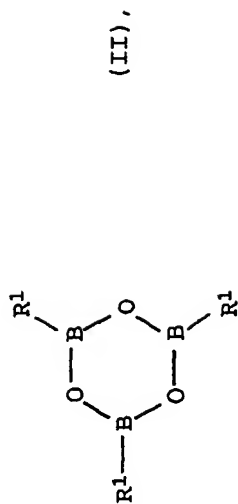
				6,6B-Trimethyl-2-(3-thienyl)hexahydro-3AH-cyclopropa[E][1,3,2]-benzodioxaborole
				2,6-Dimethyl-4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenol
				3-Isopropylbenzeneacid ethylene glycol cycloester
				2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenol

 <p>4-Bromobenzeneboronic acid N-Methylbiethanolamine cyclic ester</p>	 <p>5-Formyl-4-methylthiophene-2-boronic acid 1,3-Propanediol cyclic ester</p>	 <p>3-Bromobenzeneboronic acid N-Methylethanolamine cyclic ester</p>	 <p>Furan-2-boronic acid pinacol cyclic ester</p>
 <p>(4-Nitrophenyl)boronic acid, Pinacol ester</p>	 <p>(4-Methoxycarbonylphenyl)boronic acid, Pinacol ester</p>	 <p>(4-BOC-aminophenyl)boronic acid, Pinacol ester</p>	 <p>(4-CBZ-Aminophenyl)boronic acid, Pinacol ester</p>
 <p>(2-Nitrophenyl)boronic acid, Pinacol ester</p>	 <p>(2-Aminophenyl)boronic acid, Pinacol ester</p>	 <p>(2-Cyanomethylphenyl)boronic acid, Pinacol ester</p>	 <p>4(4,4,5,5-Tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-phenylamine</p>

[illegible]

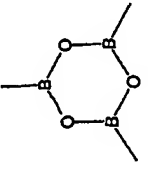
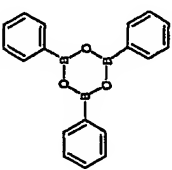
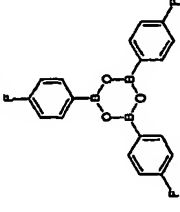
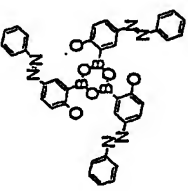
			
[4-(4,4,5,5-Tetramethyl[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-phenyl]methanol	[4-(4,4,5,5-Tetramethyl[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-phenyl]methanol		

Geeignet als b) sind weiterhin Verbindungen der Formel (II):

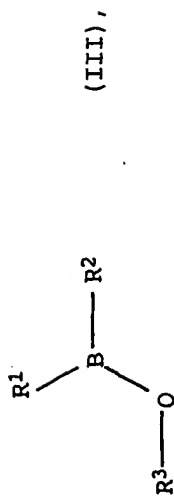


in der R<sup>1</sup> die oben angegebene Bedeutung besitzt.

Beispiele für Verbindungen der Formel (II) sind:


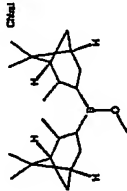
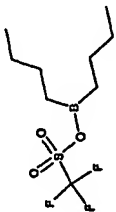
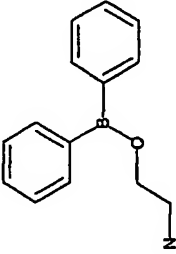
 <p>Trimethylboroxin</p>	 <p>Trimethylboroxin</p>	 <p>TRIS(4-Fluorophenyl)boroxin</p>	 <p>2,4,6-TRIS(5-(Phenylazo)-2-hydroxyphenyl)boroxin</p>
--	--	--	--

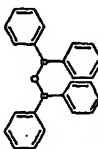

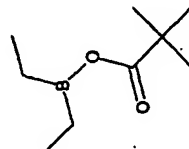
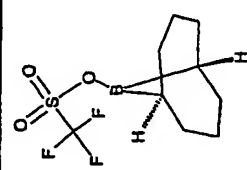
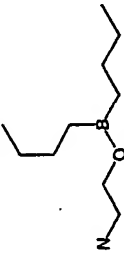
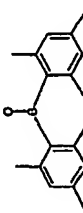
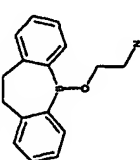
Geeignet als b) sind Verbindungen der Formel (III):



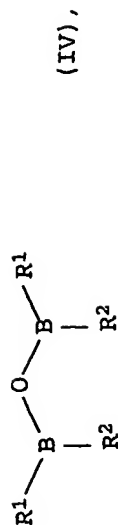
in der R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> die oben angegebene Bedeutung besitzen.

Beispiele für Verbindungen der Formel (III) sind:

 <p>Diethylmethoxyborane</p>	 <p>(+)-B-Methoxydiisopinocampheyl- borane</p>	 <p>Dibutylboron triflate</p>	 <p>Diphenyl-2-aminoethoxyborane</p>
---	---	---	---

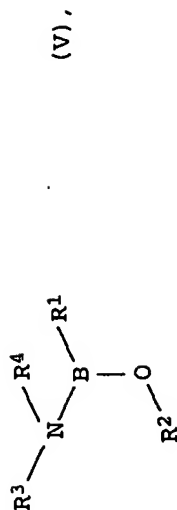
	Diphenylborinic anhydride		B-Methoxy-9-bora-bicyclononan		Trimethylacetic acid, Anhydride with Diethylborinic acid		9-BBN-Triflate
	Dibutylboronic acid ethanolamineester		Dimesitylborinic acid		2-(10,11-Dihydro-5H-dibenzo[b,f]-borepin-5-yloxy)ethylamine		

Geeignet als b) sind Verbindungen der Formel (IV):



in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die oben angegebene Bedeutung besitzen und R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> durch Ringschluss verbrückt sein können.

Geeignet als b) sind Verbindungen der Formel (V):



in der R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> die oben angegebene Bedeutung besitzen

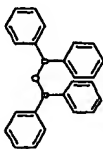

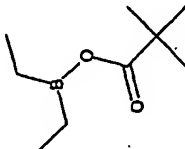
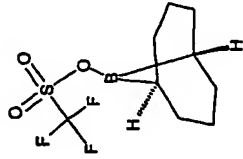
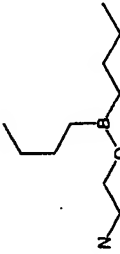
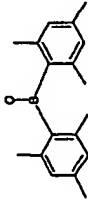
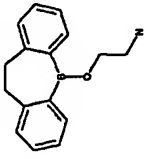
und R<sup>4</sup> folgende Bedeutung haben kann

Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoxycarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Dialkylamino, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert,

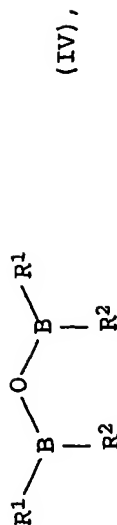
wobei die Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> durch Ringschluss verbrückt sein können.





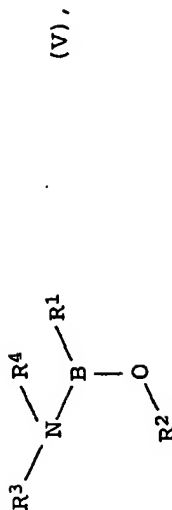
	Diphenylborinic anhydride		B-Methoxy-9-bora-bicyclononan		Trimethylacetate, Anhydride with Diethylborinicacid		9-BBN-Triflate
	Dibutylboronicacid ethanolamineester		Dimesitylborinicacid		2-(10,11-Dihydro-5H-dibenzo[b,f]-borepin-5-yloxy)ethylamine		

Geeignet als b) sind Verbindungen der Formel (IV):



in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die oben angegebene Bedeutung besitzen und R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> durch Ringschluss verbrückt sein können.

Geeignet als b) sind Verbindungen der Formel (V):



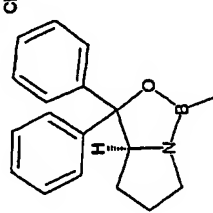
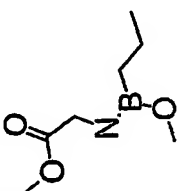
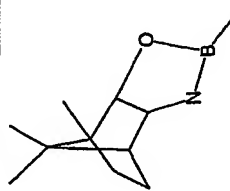
in der R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> die oben angegebene Bedeutung besitzen

und R<sup>4</sup> folgende Bedeutung haben kann

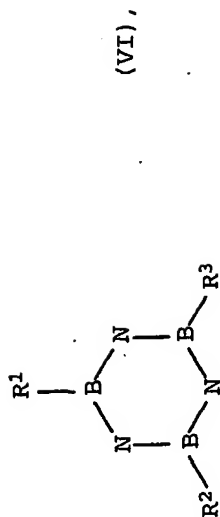
Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoxycarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Dialkylamino, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert,

wobei die Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> durch Ringschluss verbrückt sein können.

Beispiele für Verbindungen der Formel (V) sind:

 <p>(S)-Methyl oxazaborolidine</p>		 <p>1,4,10,10-Tetramethyl-3-oxa-5-aza-4-boratricyclo[5.2.1.0(2,6)]decane</p>	
---	---	---	--

Geeignet als b) sind Verbindungen der Formel (VI):



in der R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Beispiele für Verbindungen der Formel (VI) sind:

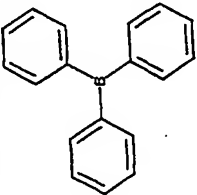

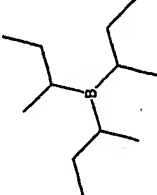
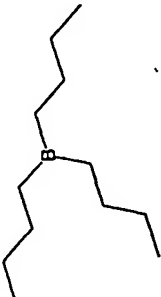
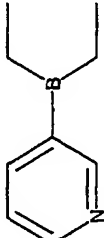
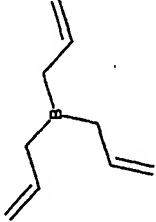
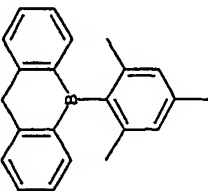
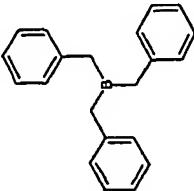
<p>2,4,6-Triphenylborazine</p>	<p>2,4,6-Triethylborazine</p>	<p>2,4,6-Trichyl-1-(Trimethylsilyl)borazine</p>	
--------------------------------	-------------------------------	---	--

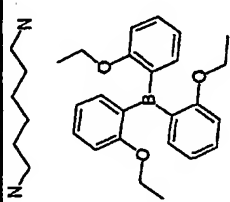
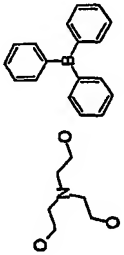
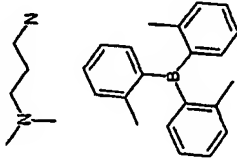
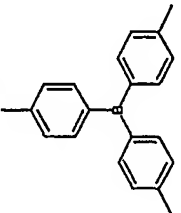
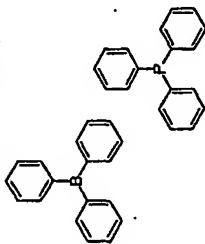
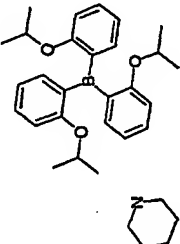
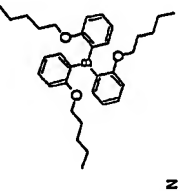
Geeignet als b) sind Verbindungen der Formel (VII):



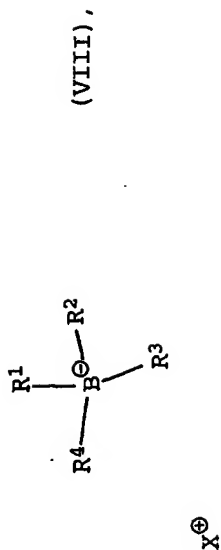
in der R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Beispiele für Verbindungen der Formel VII sind:

			
Triphenylborane	Triphenylborane	Tri-sec-Butylborane	Tributylborane
			
Diethyl(3-Pyridyl)borane	Triallylborane	9-(2,4,6-Trimethylphenyl)-9,10-dihydro-9-bora-anthracene	Tribenzylborane

 <p>Tris-(2-ethoxy-phenyl)-borane, compound with Hexane-1,6-diamine</p>	 <p>Triphenyl-borane, compound with 2-(bis-(2-hydroxyethyl)-amino)- ethanol</p>	 <p>Tri-o-tolyl-borane, compound with N(1),N(1)-Dimethylpropane-1,3- diamine</p>	
 <p>Tri(4-methylphenyl)borane</p>	 <p>Tetraphenylphosphonium tetraphenyl- borate</p>	 <p>Tris-(2-isopropoxyphenyl)-borane, compound with piperidine</p>	 <p>Tris-(2-phenyloxyphenyl)-borane, compound with ammonia</p>

Geeignet als b) sind Verbindungen der Formel (VIII):



in der die Variablen unabhängig voneinander die folgende Bedeutung haben:

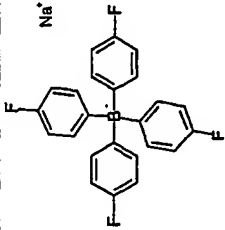
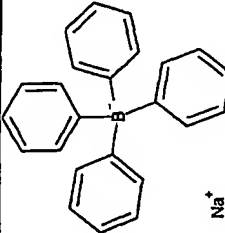
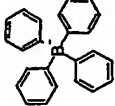

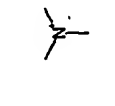
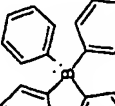
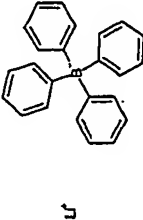
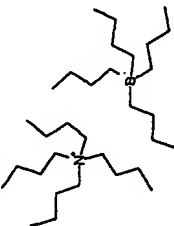
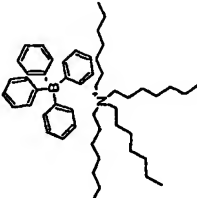
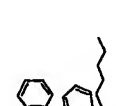


$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$

Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -Alkyl,  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{10}$ -Alkenyl,  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{10}$ -Cycloalkyl,  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{10}$ -Cycloalkenyl,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkoxy,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -Alkoxycarbonyl,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkylamino,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Dialkylamino, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert, wobei die Reste  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  durch Ringschluss verbrückt sein können.

$\text{X}^\ominus$  physiologisch verträgliche Kationen, wie die Alkali- und Erdalkalisalze oder wie gegebenenfalls substituierte Ammoniumsalze.



Beispiele für Verbindungen der Formel (VIII) sind:

 <p>Sodium tetrakis(4-fluorophenyl)borate</p>	 <p>Sodium(tetraphenyl)borate</p>	 <p>Tetraoctylammonium tetraphenylborate</p>	 <p>Tetraethylammonium tetraphenylborate</p>	 <p>Tetraethylammonium tetrakis(p-tolyl)borate</p>	 <p>Tetraethylammonium tetraphenylborate</p>
 <p>Lithium tetraphenylborate</p>	 <p>Tetraethylammonium tetrabutylborate</p>	 <p>Tetraheptylammonium tetraphenylborate</p>	 <p>Tetraethylammonium tetraphenylborate</p>	 <p>Tetraethylammonium tetrakis(p-tolyl)borate</p>	 <p>Tetraethylammonium tetrakis(p-tolyl)borate</p>

Geeignet als b) sind Verbindungen der Formel (IX):



in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup>

Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoxycarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Dialkylamino, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert,

wobei die Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> durch Ringschluss verbrückt sein können.

Als Alkylreste  $R^1$  bis  $R^4$  seien verzweigte oder unverzweigte  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkylketten, bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl-, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl, n-Octadecyl, n-Nonadecyl oder n-Eicosyl genannt.

Als besonders bevorzugte Alkylreste seien genannt Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl-, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 2-Ethylhexyl genannt.

Die Alkylreste können ggf. mit einem oder mehreren Resten wie Halogen (z.B. Fluor, Chlor oder Brom), Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy oder Heteroatomen wie Schwefel, Stickstoff oder Silicium substituiert sein, dessen freie Valenzen durch Wasserstoff abgesättigt sein können.

Als Alkenylreste  $R^1$  bis  $R^4$  seien verzweigte oder unverzweigte  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenylketten, bevorzugt Vinyl, Propenyl, Isopropenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 2-Methyl-1-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-1-butenyl, 1-Hexenyl, 2-Hexenyl, 1-Heptenyl, 2-Heptenyl, 1-Octenyl oder 2-Octenyl genannt.

Die Reste  $R^1$  bis  $R^4$  können durch Ringschluss verbrückt sein.

Als Cycloalkylreste seien für  $R^1$  bis  $R^4$  bevorzugt verzweigte oder unverzweigte  $C_3$ - $C_{10}$ -Cycloalkylketten wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, 1-Methylcyclopropyl, 1-Ethylcyclopropyl, 1-Propylcyclopropyl, 1-Butylcyclopropyl, 1-Pentylcyclopropyl, 1-Methyl-1-Butylcyclopropyl, 1,2-Dimethylcyclopropyl, 1-Methyl-2-Ethylcyclopropyl, Cyclooctyl, Cyclononyl oder Cyclodecyl genannt.

Als Cycloalkenylreste seien für  $R^1$  bis  $R^4$  bevorzugt verzweigte oder unverzweigte,  $C_3$ - $C_{10}$ -Cycloalkenylketten mit einer oder mehreren Doppelbindungen wie Cyclopropenyl, Cyclobutenyl, Cyclopentenyl, Cyclopentadienyl, Cyclohexenyl, 1,3-Cyclohexadienyl,

## 25

1,4-Cyclohexadienyl, Cycloheptenyl, Cycloheptatrienyl, Cyclo-octenyl, 1,5-Cyclooctadienyl, Cyclooctatetraenyl, Cyclononenyl oder Cyclodecyl genannt.

- 5 Besonders bevorzugt sind Cyclopropyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl. Die Cycloalkenyl- und Cycloalkylreste können ggf. mit einem oder mehreren, z.B. 1 bis 3 Resten wie Halogen (z.B. Fluor, Chlor oder Brom), Cyano, Nitro, Amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Dialkylamino, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder anderen Resten substi-
- 10 tuert sein oder 1 bis 3 Heteroatome wie Schwefel, Stickstoff, Silicium, dessen freie Valenzen durch Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl abgesättigt sein können oder Sauerstoff im Ring enthalten.

Als Alkoxyreste kommen solche mit 1 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise  
15 mit 1 bis 8 C-Atomen in Betracht.

Beispielsweise sind zu nennen:

	Methoxy-	Ethoxy-
20	Isopropoxy-	n-Propoxy-
	1-Methylpropoxy-	n-Butoxy-
	n-Pentoxy-	2-Methylpropoxy-
	3-Methylbutoxy-	1,1-Dimethylpropoxy-
	2,2-Dimethylpropoxy-	Hexoxy-
25	1-Methyl-1-ethylpropoxy-	Heptoxy-
	Octoxy-	2-Ethylhexoxy-

Alkoxy-carbonylreste sind z.B. Ester, die die oben genannten Alkoxyreste oder Reste von höheren Alkoholen z.B. mit bis zu  
30 20 C-Atomen, wie iso-C<sub>15</sub>-Alkohol, enthalten.

Als Mono- oder Dialkylaminoreste kommen solche in Betracht, die Alkylreste mit 1 bis 12 C-Atomen enthalten, wie z.B. Methyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, 2-Methylpropyl-, 1,1-Dimethylpropyl-,  
35 Hexyl-, Heptyl-, 2-Ethylhexyl-, Isopropyl-, 1-Methylpropyl-, n-Pentyl-, 3-Methylbutyl-, 2,2-Dimethylpropyl-, 1-Methyl-1-ethylpropyl- und Octyl.

Unter Aryl sind aromatische Ringe oder Ringsysteme mit 6 bis  
40 18 Kohlenstoffatomen im Ringsystem zu verstehen, beispielsweise Phenyl oder Naphthyl, die ggf. mit einem oder mehreren Resten wie Halogen z.B. Fluor, Chlor oder Brom, Cyano, Nitro, Amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Dialkylamino, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder anderen Resten substituiert sein können. Bevor-  
45 zugt sind ggf. substituiertes Phenyl, Methoxyphenyl und Naphthyl.

## 26

Heteroaryl-Reste sind vorteilhafterweise einfache oder kondensierte aromatische Ringsysteme mit einem oder mehreren heteroaromatischen 3- bis 7-gliedrigen Ringen. Als Heteroatome können ein oder mehrere Stickstoff-, Schwefel- und/oder Sauerstoffatome 5 im Ring oder Ringsystem enthalten sein.

Als physiologisch verträgliche Kationen sind die Kationen der Alkali- und Erdalkalisalze oder der gegebenenfalls substituierte Ammoniumsalze geeignet. Beispielsweise seien genannt die Tri-  
10 alkylammoniumsalze, wie Tri-(hydroxyalkyl)-ammoniumsalze oder die 2-Methylpropan-1-ol-2-ammoniumsalze. Ferner kommen Ammoniumreste, insbesondere Alkylammoniumreste in Betracht.

Die Auswahl aus den vorgenannten Verbindungen erfolgt über die  
15 Bedingungen der Hautverträglichkeit bzw. der hautverträglichen Konzentration und der Wirksamkeit der Peroxid- bzw. Hydroperoxid-Zersetzung. Dazu löst man die in Betracht kommende Verbindung in einem polaren Lösungsmittel (z.B. Essigsäure) bzw. einem unpolaren Lösungsmittel (z.B. Toluol) in einer molaren Konzen-  
20 tration von 0,055 m/L und misst den Reaktionsumsatz von einem Peroxid bzw. Hydroperoxid nach Lagerung bei 70°C für 30 Minuten. Dabei soll die Konzentration des Peroxids bzw. Hydroperoxids um mindestens 10 %; insbesondere 20 %, vorzugsweise 50 % und insbesondere 90 % erniedrigt sein. Die Peroxid- bzw. Hydroper-  
25 oxidkonzentration liegt üblicherweise bei 0,5 m/L.

Die Antioxidantien (a) sind in der Regel an sich bekannte Verbindungen. Vorteilhaft werden die Antioxidantien ausgewählt aus den Gruppen der Carotinoide, Carotine (z.B.  $\alpha$ -Carotin,  $\beta$ -Carotin,  
30 Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z.B. Dihydroliponsäure), ferner (Metall)Chelatoren, EDTA, EGTA und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z.B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Toco-  
35 pherole und Derivate (z.B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin-A-palmitat), Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, sowie weitere üblicherweise in kosmetischen Zubereitungen verwendete Antioxidantien.

Die Menge der vorgenannten Antioxidantien (a) in den fertigen  
40 Zubereitungen beträgt z.B. 0,001 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-% und insbesondere 1 bis 5 Gew.-%.

## 27

Die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen bieten einen wirksamen Schutz vor

- oxidativen Prozessen,
- 5
- durch Strahlung oder reaktiven Verbindungen hervorgerufenen Prozessen.

Die neuen kosmetischen und dermatologischen Formulierungen können  
10 bezüglich ihrer anderen Bestandteile wie üblich zusammengesetzt sein und zur Behandlung, der Pflege und der Reinigung der Haut in der Kosmetik dienen. Die Zusammensetzung richtet sich dabei nach der Effektivität des Inhibitors, den Penetrationseigenschaften der Wirksubstanz durch das Stratum Corneum und ihrer Fähigkeit  
15 in der Haut ein Depot zu bilden.

Überraschenderweise ist bei erfindungsgemäßer Anwendung der Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombination eine kosmetisch wirksame Behandlung aber auch Vorbeugung von

- 20
- vorzeitig gealterter Haut (z.B. Falten, Altersflecken, Teleangiektasien, Pigmentstörungen) und/oder vorzeitig gealterten Hautanhangsgebilden
- 25
- strahlungsbedingten Hautschäden oder strahlungsbedingten negativen Veränderungen der Haut und/oder der Hautanhangsgebilde
- 30
- umweltbedingten (Ozon, freie Radikale, Singulett-Sauerstoff, reaktive Sauerstoff- oder Stickstoffverbindungen, Zigarettenrauch, Toxine) Hautschäden oder umweltbedingten negativen Veränderungen der Haut und/oder der Hautanhangsgebilde
- 35
- lichtempfindlichen, entzündlichen, erythematösen, allergischen oder autoimmunreaktiven Veränderungen der Haut und/oder der Hautanhangsgebilde (insbesondere Akne, fettige oder trockene Haut, Keratosen, Rosaceae, Dermatosen, atopisches Ekzem, seborrhoisches Ekzem, Photodermatosen, polymorphe Lichtdermatose)
- 40
- defizitären, sensitiven oder hypoaktiven Zuständen der Haut und/oder der Hautanhangsgebilde
- 45
- Juckreiz sowie

- trockenen Hautzuständen und Hornschichtbarrierestörungen  
möglich.

- 5 Zur Anwendung werden die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen in der für Kosmetika üblichen Weise auf die Haut (und/oder die Haare) in ausreichender Menge aufgebracht.
- 10 Beispielsweise werden die erfindungsgemäßen Wirkstoffe in kosmetischen Mitteln zur Reinigung der Haut, wie Stückseifen, Toilettenseifen, Kernseifen, Transparentseifen, Luxusseifen, Deo-  
seifen, Cremeseifen, Babyseifen, Hautschutzseifen, Abrasivseifen, Syndets, flüssige Seifen, pastöse Seifen, Schmierseifen, Wasch-  
15 pasten, flüssige Wasch-, Dusch- und Badepräparaten z.B. Wasch-  
lotionen, Duschbädern, Duschgelen, Schaumbädern, Cremeschaum-  
bädern, Ölbädern, Badeextrakten, Scrubpräparate, in-situ  
Produkte, Rasierschäumen, Rasierlotionen, Rasiercremes ein-  
gesetzt.
- 20 Weiterhin eignen sie sich für hautkosmetische Zubereitungen wie W/O- oder O/W-Haut- und Körpercremes, Tag- und Nacht-  
cremes, Lichtschutzmittel, After Sun Produkte, Handpflege-  
produkte, Gesichtcremes, Multiple Emulsionen, Gelees, Mikro-  
25 emulsionen, Liposomenpräparate, Niosomenpräparate, Antifalten-  
cremes, Gesichtöle, Lipogele, Sportgele, Feuchthaltecremes, Bleichcremes, Vitamincremes, Hautlotionen, Pflegelotionen, Ampullen, After Shave Lotionen, Pre-Shaves, Feuchthaltelotionen, Bräunungslotionen, Cellulitecremes, Depigmentierungsmittel,  
30 Massagepräparate, Körperpuder, Gesichtswasser, Deodorantien, Antitranspirantien, Nose-Strips, Antiaknemittel, Repellent und andere.
- Außerdem können die erfindungsgemäßen Wirkstoffe in kosmetischen  
35 Mitteln für die Haarpflege wie Haarkuren, Haarlotionen, Haar-  
spülungen, Haaremulsionen, Spitzenfluids, Egalisierungsmittel für  
Dauerwellen, Hot-Oil-Treatmentpräparate, Conditioner, Festiger-  
lotionen, Shampoos, Haartönungs- und Färbemittel, Haarsprays, Fönlotionen, -festiger, Glanzsprays, Haarbrillantine, Haar-  
40 stylingprodukte, Haarwasser, Alopeciepflegemitteln und andere  
verwendet werden.

Die kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen können je nach Anwendungsgebiet als Spray (Pumpspray oder Aerosol), Schaum,  
45 Gel, Gelspray, Lotion, Creme, Mousse, Salbe, Suspensionen oder  
Pulver zubereitet werden.

## 29

Es ist auch vorteilhaft, die Wirkstoffe in verkapselter Form darzureichen, z.B. als Celluloseverkapselung, in Gelatine, mit Polyamiden, in Niosomen, Wachsmatrices, mit Cyclodextrinen oder liposomal verkapselt.

5

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen enthalten in Regel weitere Hilfsstoffe, wie sie üblicherweise in solchen Zubereitungen verwendet werden, z.B. Konservierungsmittel, Bakterizide, Parfüme, Substanzen zum Verhindern des Schäumens, Farbstoffe, Pigmente,

- 10 Verdickungsmittel, oberflächenaktive Substanzen, Emulgatoren, weichmachende Substanzen, Avivagemittel, Fette, Öle, Wachse oder andere übliche Bestandteile einer kosmetischen oder dermatologischen Formulierung wie Alkohole, Polyole, Polymere, Schaumstabilisatoren, Lösungsvermittler, Elektrolyte, organische  
15 Säuren, organische Lösungsmittel oder Silikonderivate.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können zusätzlich zu den genannten Zusatzstoffen weitere Verbindungen enthalten, die antioxidativ, als Radikalfänger, hautbefeuchtend oder -feucht-

- 20 haltend, antierythematös, antientzündlich oder antiallergisch wirken, um deren Wirkung zu ergänzen oder zu verstärken. Insbesondere können diese Verbindungen ausgewählt werden aus der Gruppe der Vitamine, Pflanzenextrakte, Alpha- und Betahydroxysäuren, Ceramide, anti-inflammatorischen, anti-mikrobiellen oder  
25 UV-filternden Substanzen, sowie deren Derivaten und Mischungen daraus.

Vorteilhaft können erfindungsgemäße Zubereitungen außerdem Substanzen enthalten, die UV-Strahlung im UV-B- und/oder UV-A-

- 30 Bereich absorbieren.

Die Lipidphase wird vorteilhaft gewählt aus der Substanzgruppe der Mineralöle, Mineralwachse, verzweigte und/oder unverzweigte Kohlenwasserstoffe und -wachse, Triglyceride gesättigter und/oder

- 35 ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter  $C_8$ - $C_{24}$ -Alkancarbonsäuren; sie können ausgewählt werden aus synthetischen, halbsynthetischen oder natürlichen Ölen wie Olivenöl, Palmöl, Mandelöl oder Mischungen; Öle, Fette oder Wachse, Ester aus gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unver-  
40 zweigten  $C_3$ - $C_{30}$ -Alkancarbonsäuren und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten  $C_3$ - $C_{30}$ -Alkoholen, aus aromatischen Carbonsäuren und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten  $C_3$ - $C_{30}$ -Alkoholen, beispielhaft Isopropylmyristat, Isopropylstearat, Hexyldecylstearat,  
45 Oleyloleat; außerdem synthetische, halbsynthetische und natürliche Gemische solcher Ester wie Jojobaöl, Alkylbenzoate oder Silikonöle wie z.B. Cyclomethicon, Dimethylpolysiloxan, Diethyl-



30

polysiloxan, Octamethylcyclotetrasiloxan sowie Mischungen daraus oder Dialkylether.

Die wässrige Phase der erfindungsgemäßen Zubereitungen enthält  
5 gegebenenfalls vorteilhaft Alkohole, Diole oder Polyole niedriger C-Zahl, sowie deren Ether, vorzugsweise Ethanol, Isopropanol, Propylenglykol, Glycerin, Ethylenglykolmonoethylether.

Als Emulgatoren kommen vorzugsweise bekannte W/O- daneben aber  
10 auch O/W-Emulgatoren wie Polyglycerinester, Sorbitanester oder teilveresterte Glyceride in Betracht.

Als geeignete Lösungsvermittler sind insbesondere ethoxylierte Sorbitanester, ethoxylierte Lanolinalkohole und ethoxyliertes  
15 Rizinusöl zu nennen.

Übliche native und synthetische Verdickungsmittel bzw. Gelbildner in Formulierungen sind vernetzte Polyacrylsäuren und deren Derivate, Polysaccharide wie Xanthan Gum oder Alginate, Carboxy-  
20 methylcellulose oder Hydroxycarboxymethylcellulose, Hydrokolloide wie Gummi Arabicum oder Momorillonitmineralien wie Bentonite oder Fettalkohole, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon.

Als Treibmittel für erfindungsgemäße Aerosole kommen die üblichen  
25 Treibmittel in Frage, beispielhaft Propan, Butan, Pentan und andere.

Beispiel 1 (Messung der Peroxidzerersetzung)

30 Gemäß der im folgenden angegebenen Versuchsanordnung wurden die in der Tabelle 1 und 2 aufgeführten erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen im Vergleich zu Cystin und Cystein auf ihre Peroxid-zeretzende Wirkung untersucht.

35

40

45

## Versuchsbeschreibung:

Folgende Lösungen wurden hergestellt:

- 5 1. 0,05 molare Lösung von tert.-Butylhydroperoxid in geeignetem Lösungsmittel
2. 0,055 molare Lösung des potentiellen Hydroperoxid-Zersetzers in geeignetem Lösungsmittel

10

Ein geeignetes Lösungsmittel kann Toulene-d8 oder  $\text{CD}_3\text{COOD}$  sein.

Daraus wurden die Messlösungen durch Mischen von 350  $\mu\text{l}$  der Lösung 1 und 350  $\mu\text{l}$  der jeweiligen Lösung 2 hergestellt; die Messlösung  
 15 wurde sofort in ein NMR-Röhrchen gegeben und in das NMR-Gerät transferiert. Herstellen der Lösungen und Durchführung der Messungen erfolgte stets bei 22°C. Vor der Messung wurden die Lösungen in einem Thermostaten bei 70°C für 30 Minuten gelagert. Alle Messungen wurden an dem 500 MHz-NMR-Spektrometer INOVA 500  
 20 der Fa. Varian durchgeführt. Von jeder Messlösung wurde ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum und ein 2D-HSQC ( $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ )-Spektrum aufgenommen. Tert.-Butylhydroperoxid und tert.-Butanol wiesen jeweils sehr dicht beieinanderliegende  $\text{CH}_3$ -Protonen-Signale auf; die Zuordnung der Signale zu tBuOOH bzw. tBuOH erfolgte anhand der 2D-HSQC-  
 25 Spektren. Die relativen Anteile der beiden Komponenten wurden durch Integration über das Signal der entsprechenden Komponenten im  $^1\text{H}$ -Spektrum oder der Kreuzpeaks im HSQC-Spektrum ermittelt (Lit: W. Wilker et al. Magn. Reson. Chem. 31, 287-292 (1993)).

30	Nr.	Testsubstanz	$\text{CD}_3\text{-COOD}$
			Umsatz (% t.BuOH) 70°C/30 min.
35	1	Benzol-boronsäure	100
	2	Butyl-boronsäure	55
	3	Diisopropoxy-methylboran	17
	4	Phenyl-dioxaborinan	11
	5	Hydro-tris(3-phenylpyrazol-1-yl)-borat	37
40	6	Trimethylboroxin	17-19

## 32

## Beispiele

## Beispiele kosmetischer Zubereitungen:

5 Formulierungstyp	Anwendungsbereich	Beispiel No
O/W-Emulsion	Soft Skin Lotion	1- 13
W/O-Emulsion	Hand Protection Cream	14- 26
	Sun Care Lotion	27- 39
10 Multiple Emulsion	W/O/W-Emulsion	40- 52
Mikroemulsion	Microemulsion	53- 65
Hydrophiles Gel	Liposomengel	66- 78
Lipophiles Gel	Blunted Oil Gel	79- 91
	Oil Gel	92-104
15 Stiftformulierung	Sun Care Lip Protection Stick	105-117
Wässrige Kosmetika	Cooling Body Splash	118-130
Dekorative Kosmetik	Make up	131-143
	Liquid Make up	144-156
Öle	Sun Care Oil	157-169
20 Körperreinigungs-mittel	Facial Scrub Cleanser	170-182
Haarnachbehandlungs- mittel rinse-off	Conditioner	183-195
Haarnachbehandlungs- mittel leave-in	Hair Wax	196-208
25	Anti-Dandruff Hair Tonic	209-221
Aerosol	Foot Deo Spray	222-234
	Hair Spray	235-247

30

35

40

45

## 33

## Rezepturen 1 bis 13 - Soft Skin Fluid

	% W/W
Ceteareth-6 and Stearyl Alcohol	2,50
Ceteareth-25	2,50
5 Hydrogenated Coco-Glycerides	1,50
PEG-40 Dodecyl Glycol Copolymer	3,00
Dimethicone	3,00
Phenethyl Dimethicone	2,00
Cyclomethicone	1,00
10 Cetearyl Octanoate	5,00
Avocado Oil	1,00
Sweet Almond Oil	2,00
Wheat Germ Oil	0,80
Panthenol USP	1,00
15 Phytantriol	0,20
Tocopheryl Acetate	0,30
Propylene Glycol	5,00
Peroxidzersetzer gemäß Beispiel 1 bis 6	1,00
Sodium Ascorbyl Phosphate	2,00
20 Parfum	q.s.
Preservative	q.s.
Aqua	ad 100

## Rezepturen 14 bis 26 - Hand Protection Cream

	% W/W
25 Cetearyl Alcohol	1,00
Glyceryl Stearate	1,50
Stearyl Alcohol	1,50
Cetyl Palmitat	2,00
30 Tocopheryl Acetate	0,50
Dimethicone	8,00
Ceteareth-6 and Stearyl Alcohol	3,00
Octyl Methoxycinnamate	5,00
Propylenglycol	8,00
35 Panthenol	1,00
Evening Primrose Oil	3,00
PEG-7 Hydrogenated Castor Oil	6,00
Glyceryl Oleate	1,00
Phenethyl Dimethicone	3,00
40 Beeswax	1,50
Locust Bean Gum	0,80
Silkpowder	0,80
Borax	0,10
Preservative	q.s.
45 Parfum	q.s.
Peroxidzersetzer gemäß Beispiel 1 bis 6	1,20
Aqua	ad 100

## 34

## Rezepturen 27 bis 39 - Sun Care Lotion

	% W/W
PEG-7 Hydrogenated Castor Oil	6,00
PEG-40 Hydrogenated Castor Oil	0,50
5 Isopropyl Palmitate	7,00
PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer	2,00
Jojoba Oil	3,00
Magnesium Stearate	0,60
Octyl Methoxycinnamate	8,00
10 C 12-15 Alkyl Benzoate	5,00
Titanium Dioxide	4,00
Propylene Glycol	5,00
EDTA	0,20
Preservative	q.s.
15 Sodium Ascorbyl Phosphate	1,00
Tocopheryl Acetate	0,50
Peroxidzersetzer gemäß Beispiel 1 bis 6	0,05
Parfum	q.s.
Aqua	ad 100

## 20

## Rezepturen 40 bis 52 - Multiple Emulsion

	% W/W
Mineral Oil	7,50
Cetearyl Octanoate	2,50
25 Aluminium Stearate	0,25
Magnesium Stearate	0,25
Microdristalline Wax H	0,50
Cetearyl Alcohol	1,00
Lanolin Alcohol	1,50
30 Mineral Alcohol and Lanolin Alcohol	1,50
PEG-7 Hydrogenated Castor Oil	0,75
PEG-45 / Dodecyl Glycol Copolymer	2,00
Tocopheryl Acetate	3,50
Ceteareth-6 and Stearyl Alcohol	2,00
35 Ceteareth-25	2,00
Trilauret-4 Phosphat	1,00
Hydroxyethylcellulose	0,20
Propylenglycol	7,50
Magnesium Sulfate	0,25
40 Peroxidzersetzer gemäß Beispiel 1 bis 6	2,00
Aqua	ad 100

## 35

## Rezepturen 53 bis 65 - Microemulsion

	% W/W
Ceteareth-25	13,00
PEG-7 Glyceryl Cocoate	20,00
5 Octyl Dodecanol	5,00
Sodium Ascorbyl Phosphate	0,50
Peroxidzersetzer gemäß Beispiel 1 bis 6	0,80
Preservative	q.s.
Aqua	ad 100

10

## Rezepturen 66 bis 78 - Liposomengel

	% W/W
PEG-40 Hydrogenated Castor Oil	1,00
Bisabolol rac.	0,10
15 Propylene Glycol	8,00
Panthenol	0,50
Water and Tocopheryl Acetate and Polysorbate 80 and Caprylic/Capric Triglyceride and Lecithin	3,00
Preservative	q.s.
20 Parfum	q.s.
Carbomer	0,50
Peroxidzersetzer gemäß Beispiel 1 bis 6	0,80
Triethanolamine	0,70
Aqua	ad 100

25

## Rezepturen 79 bis 91 - Blunted Oil Gel

	% W/W
Silica	5,00
Dimethicone	10,00
30 Cetearyl Octanoate	40,00
Caprylic / Capric Triglyceride	8,00
Phenethyl Dimethicone	2,00
Mineral Oil	26,00
Sweet Almond Oil	5,00
35 Tocopheryl Acetate	1,00
Phytantriol	0,30
Peroxidzersetzer gemäß Beispiel 1 bis 6	1,50
Tocopherol	0,50
Parfum	0,70

40

45

## 36

## Rezepturen 92 bis 104 - Oil Gel

	% W/W
Silica	5,00
Dimethicone	10,00
5 Cetearyl Octanoate	30,00
Isopropylmyristate	5,00
Caprylic / Capric Triglyceride	10,00
Phenethyl Dimethicone	5,00
Mineral Oil	25,70
10 Jojoba Oil	5,00
Tocopheryl Acetate	1,00
Phytantriol	0,30
Peroxidzersetzer gemäß Beispiel 1 bis 6	1,50
Tocopherol	0,50
15 Parfum	1,00

## Rezepturen 105 bis 117 - Sun Care Lip Protection Stick

	% W/W
Beeswax	12,00
20 Hydrogenated Coco Glycerides	5,00
Ricinus Oil	40,00
Isopropylpalmitate	10,00
Mineral Oil	7,50
Candelilla Wax	8,00
25 Phenethyl Dimethicone	5,00
Tocopheryl Acetate	1,00
Peroxidzersetzer gemäß Beispiel 1 bis 6	1,50
Petrolatum	5,00
Benzophenone-3	5,00

30

## Rezepturen 118 bis 130 - Cooling Body Splash

	% W/W
PEG-40 Hydrogenated Castor Oil	2,00
Menthyl Lactate	0,20
35 Alcohol	5,00
PEG-7 Glyceryl Cocoate	2,00
Witch Hazel	5,00
Allantoin	0,10
Bisabolol rac.	0,20
40 Propylenglycol	5,00
Tocopheryl Acetate	1,00
Sodium Ascorbyl Phosphate	0,20
Panthenol USP	0,50
Lactic Acid (80%ig)	0,20
45 Peroxidzersetzer gemäß Beispiel 1 bis 6	2,50
Parfum	q.s.
Aqua	ad 100

## 37

## Rezepturen 131 bis 143 - Make-up

	% W/W
Ceteareth-6 and Stearyl Alcohol	9,00
Dimethicone	5,00
5 Cetearyl Octanoate	8,00
Macadamia Nut Oil	5,00
Propylenglycol	5,00
Aqua	53,00
Sicovit White E 171	8,00
10 Sicomet Brown 70 13E 3717	2,00
Tocopheryl Acetate	0,20
Peroxidzersetzer gemäß Beispiel 1 bis 6	0,50
Parfum	q.s.
Benzophenone-3	4,30

## 15

## Rezepturen 144 bis 156 - Fluid Make-up

	% W/W
Ceteareth-6 and Stearyl Alcohol	7,00
Ceteareth-25	5,00
20 Dimethicone	5,00
Cetearyl Octanoate	8,00
Macadamia Nut Oil	5,00
Propylenglycol	5,00
Aqua	53,00
25 Sicovit Weiss E 171	8,00
Sicomet Braun 70 13E 3717	1,00
Tocopheryl Acetate	0,20
Peroxidzersetzer gemäß Beispiel 1 bis 6	0,50
Parfum	q.s.
30 Benzophenone-3	4,30

## Rezepturen 157 bis 169 - Sun Care Oil

	% W/W
Cetearyl Octanoate	38,00
35 Caprylic/Capric Triglyceride	28,20
Evening Primrose Oil	3,00
Macadamia Nut Oil	5,00
Isopropylpalmitate	5,00
Dimeticone	3,00
40 Octyl Methoxycinnamate	8,00
Octocrylene	5,00
Benzophenone-3	2,00
Tocopheryl Acetate	2,00
Phytantriol	0,10
45 Peroxidzersetzer gemäß Beispiel 1 bis 6	0,50
Tocopheryl Acetate	0,20
Parfum	q.s.



## 38

## Rezepturen 170 bis 182 - Facial Scrub Cleanser

	% W/W
Cocoamidopropyl Betain	5,00
Potassium Coco-Hydrolyzed Animal Protein	7,00
5 PEG-40 Hydrogenated Castor Oil	2,00
Polyquaternium-44	7,70
Tocopheryl Acetate	1,00
Bisabolol rac.	0,20
Panthenol	1,00
10 Parfum	0,50
Hydroxyethyl Cellulose	2,00
Peroxidzersetzer gemäß Beispiel 1 bis 6	1,00
Propylenglycol	5,00
Jojoba Wax	3,00
15 Aqua	ad 100

## Rezepturen 183 bis 195 - Conditioner

	% W/W
Ceteareth-6 and Stearyl Alcohol	2,00
20 Ceteareth-25	1,00
Cetearyl Octanoate	6,00
Ceteareth-3	2,00
Cetearyl Alcohol	6,00
Phytantriol	1,00
25 Propylene Glycol	4,00
Polyquaternium-11	5,00
Tocopheryl Acetate	1,00
Panthenol	1,00
Retinyl Acetate	0,50
30 Parfum	q.s.
Peroxidzersetzer gemäß Beispiel 1 bis 6	1,20
Preservative	q.s.
Aqua	ad 100

## 35 Rezepturen 196 bis 208 - Hair Wax

	% W/W
Polyethylenglycol-6	30,00
Polyethylenglycol-75	45,00
Paraffinum Liquidum	0,50
40 PEG-40 Hydrogenated Castor Oil	1,00
Glycerin	14,00
Benzophenone-3	2,00
Tocopheryl Acetate	1,00
Phytantriol	0,10
45 Peroxidzersetzer gemäß Beispiel 1 bis 6	1,00
Parfum	q.s.
Aqua	ad 100

## 39

## Rezepturen 209 bis 221 - Anti-Dandruff Hair Tonic

	% W/W
Alcohol	45,00
Aloe Vera (10fach Konz.)	1,00
5 Panthenol	1,00
Tocopheryl Acetate	0,50
PEG-40 Hydrogenated Castor Oil	0,50
Allantoin	0,10
Hydrolyzed Animal Protein	1,50
10 1-(4-Chlorphenoxy)-1-(1H-imidazolyl)-3,3 dimethyl-2-butanon	0,30
Parfum	0,10
Peroxidzersetzer gemäß Beispiel 1 bis 6	1,00
Aqua	ad 100

## 15

## Rezepturen 222 bis 234 - Foot Deo Spray

	% W/W
PEG-40 Hydrogenated Castor Oil	0,80
Alcohol	20,00
20 Farnesol	0,08
Menthyl Lactat	0,06
1,2 Propylenglycol	3,20
Benzophenone-4	1,20
PEG-7 Glyceryl Cocoate	0,80
25 Tocopheryl Acetate	0,05
Peroxidzersetzer gemäß Beispiel 1 bis 6	0,01
Parfum	q.s.
Aqua	13,80
Butan	60,00

## 30

## Rezepturen 235 bis 247 - Hair Spray

	% W/W
Aminomethyl Propanol	0,40
Dimethicone Copolyol	0,03
35 Alcohol	43,67
Pentane	13,20
Acrylates/Acrylamide Copolymer	3,40
Tocopheryl Acetate	1,00
Peroxidzersetzer gemäß Beispiel 1 bis 6	0,01
40 Parfum	q.s.
Butane	2,40
Iso-Butane	35,90

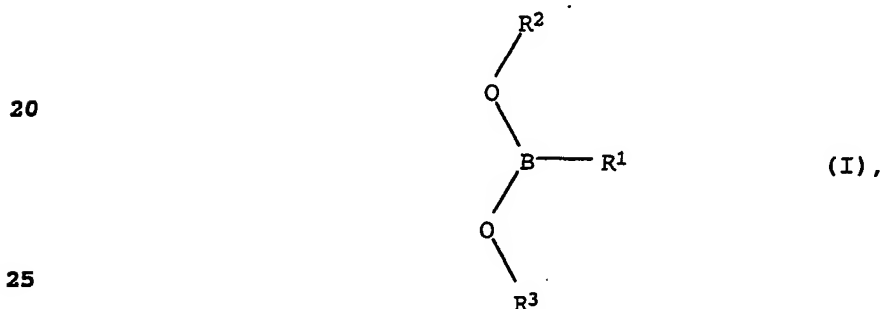
## 45

## Patentansprüche

1. Kosmetische oder dermatologische Zubereitungen; gekenn-  
5 zeichnet durch einen Gehalt von
- a) mindestens einem als O- bzw. C-Radikal-Scavenger  
wirksamen Antioxidans und
- 10 b) mindestens einer organischen, Bor-enthaltenden  
Verbindung, die Peroxide oder Hydroperoxide zu den  
entsprechenden Alkoholen ohne Bildung aktiver radi-  
kalischer Folgestufen reduziert.
- 15 2. Kosmetische oder dermatologische Zubereitungen gemäß  
Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie, bezogen auf die  
fertigen Zubereitungen, 0,001 bis 30 Gew.-% Antioxidans (a)  
und 0,001 bis 30 Gew.-% mindestens einer Bor enthaltenden  
Verbindung (b) enthalten.
- 20 3. Kosmetische oder dermatologische Zubereitungen gemäß  
Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Peroxid-  
bzw. Hydroperoxid-Zersetzer (b) Verbindungen enthalten,  
die in vitro bei Raumtemperatur, gelöst in einer molaren  
25 Konzentration von 0,055 m/L in einem polaren oder unpolaren  
Lösungsmittel nach einer Lagerung bei 70°C für 30 Minuten die  
Peroxid- bzw. Hydroperoxid-Konzentration um mindestens 10 %  
reduzieren.
- 30 4. Verwendung einer organischen, Bor enthaltenden Verbindung,  
die Peroxide oder Hydroperoxide zu den entsprechenden  
Alkoholen ohne Bildung aktiver radikalischer Folge-  
stufen reduziert, in kosmetischen oder dermatologischen  
Zubereitungen.
- 35 5. Verwendung einer Kombination von
- a) mindestens einem als O- bzw. C-Radikal-Scavenger  
wirksamen Antioxidans und
- 40 b) mindestens einer organischen, Bor-enthaltenden Ver-  
bindung, die Peroxide oder Hydroperoxide zu den ent-  
sprechenden Alkoholen ohne Bildung reaktiver radi-  
kalischer Folgestufen reduziert
- 45 in kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen.

## 41

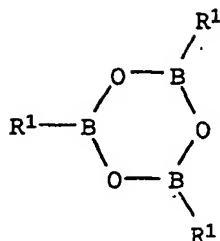
6. Verwendung nach Anspruch 4 und/oder 5 zur Vermeidung von Hautschädigungen durch infolge von endogenen oder exogenen Faktoren gebildeter Peroxide oder Hydroperoxide.
- 5 7. Verwendung nach Anspruch 4 und/oder 5 zur nachträglichen Beseitigung und/oder Linderung von Hautschädigungen durch Peroxide oder Hydroperoxide.
8. Verwendung nach einem der Ansprüche 4 und/oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass man 0,001 bis 30 Gew.-% der Bor-ent-
- 10 haltenden Verbindung b) einsetzt.
9. Bor-enthaltende Verbindung nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung
- 15 der Formel (I)



- einsetzt, in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:
- 30 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup>:  
Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoxy-carbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Dialkylamino, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert,
- 35 wobei die Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> durch Ringschluss verbrückt sein können.
10. Bor-enthaltende Verbindung nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung
- 40 der Formel (II)

42

5

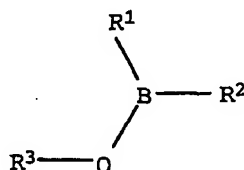


(II),

10 einsetzt, in der R¹ die oben angegebene Bedeutung besitzt.

11. Bor-enthaltende Verbindung nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel (III)

15



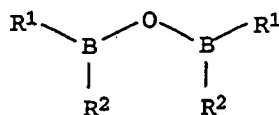
(III),

20

einsetzt, in der R¹, R² und R³ die oben angegebene Bedeutung besitzen.

- 25 12. Bor-enthaltende Verbindung nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel (IV)

30



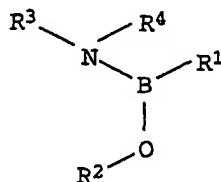
(IV),

einsetzt, in der R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung besitzen und R¹ und R² durch Ringschluss verbrückt sein können.

35

13. Bor-enthaltende Verbindung nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel (V)

40



(V),

45

43

einsetzt, in der  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  die oben angegebenen Bedeutungen besitzen

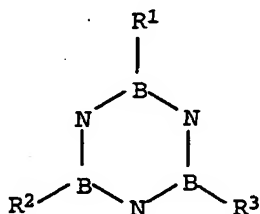
und  $R^4$  folgende Bedeutung haben kann

- 5 Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenyl,  $C_3$ - $C_{10}$ -Cycloalkyl,  $C_3$ - $C_{10}$ -Cycloalkenyl,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkoxy-carbonyl,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkylamino,  $C_1$ - $C_{12}$ -Dialkylamino, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert,  
 10 wobei die Reste  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  durch Ringschluss verbrückt sein können.

14. Bor-enthaltende Verbindung nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel (VI)

15

20



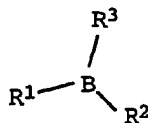
(VI),

einsetzt, in der  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

25

15. Bor-enthaltende Verbindung nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel (VII)

30



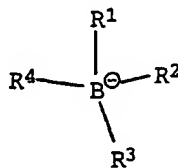
(VII),

einsetzt, in der  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

35

16. Bor-enthaltende Verbindung nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel (VIII)

40



(VIII),

45

 $X^{\oplus}$

## 44

einsetzt, in der die Variablen unabhängig voneinander die folgende Bedeutung haben:

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup>

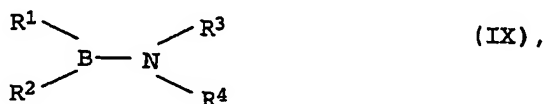
- 5 Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cyclo-  
alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoxy-  
carbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Dialkylamino, Aryl,  
Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert,  
10 wobei die Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> durch Ringschluss ver-  
brückt sein können.

X<sup>⊕</sup> physiologisch verträgliche Kationen, wie die Alkali- und  
Erdalkalisalze oder wie gegebenenfalls substituierte  
Ammoniumsalze.

15

17. Bor-enthaltende Verbindungen nach einem der vorgenannten  
Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung  
der Formel (IX) einsetzt

20



- 25 in der R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> die oben angegebene Bedeutung haben.

30

35

40

45

Cosmetic or dermatological preparations for avoiding skin damage by peroxides

5 Abstract

Cosmetic or dermatological preparations with a content of

- 10 a) at least one antioxidant effective as O- or C-free radical scavenger and
- 15 b) at least one organic, boron-containing compound which reduces peroxides or hydroperoxides to the corresponding alcohols without the formation of active free radical consecutive stages.

20

25

30

35

40

45